

78. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

81. Mitteilung¹).

1,2-Benz-azulen

von Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Chopin und G. Winteler.

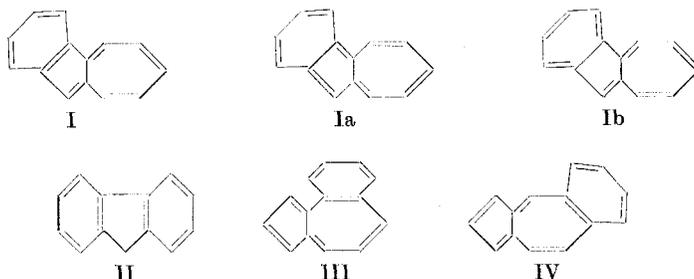
(6. II. 48.)

In den letzten Jahren haben wir in einer Reihe von Arbeiten über Synthesen und physikalische Eigenschaften von einfach und mehrfach substituierten Azulenen berichtet. Als Substituenten wurden dabei vor allem Alkyl-Gruppen, aber auch Carboxyl- und Phenyl-Reste in den Azulenen-Kern eingeführt.

Es schien uns nun reizvoll, diese Studien auch auf weitere Klassen von Azulen-Verbindungen auszudehnen, in welchen mit dem Azulen-Kern Benzol-Kerne anelliert sind, um damit zu Isomeren des Phenanthrens bzw. Anthracens und höher kondensierter aromatischen Verbindungen vorzudringen.

Im Hinblick darauf, dass neuerdings ähnliche Bestrebungen auch von anderer Seite²) aufgenommen wurden, geben wir einige der von uns erzielten Resultate hiermit bekannt.

Von den drei theoretisch möglichen Monobenz-azulenen (Formeln I, III, IV) haben wir vorerst das 1,2-Benz-azulen (I) synthetisiert.



Bei der Umsetzung von geschmolzenem Fluoren (II) mit Diazocessigester entstand nach Verseifung der rohen Anlagerungsprodukte bei der Dehydrierung eine Verbindung, die in grün-schwarzen Schuppen krystallisierte, bei 176° schmolz und leicht sublimierte. Der neue Körper erwies sich als der erwartete Kohlenwasserstoff

¹) 80. Mitt. Helv. **30**, 2158 (1947).

²) W. Treibs, Naturw. **33**, 371 (1946); das Heft gelangte erst im September 1947 zur Herausgabe. Unsere Arbeit war im wesentlichen bereits im Jahre 1940 abgeschlossen. Vgl. auch D. H. S. Horn, J. R. Nunn und W. S. Rapson, Nature **160**, 829 (1947).

$C_{14}H_{10}$. Er lieferte mit Trinitro-benzol ein Additionsprodukt der Formel $C_{20}H_{13}O_6N_3$ (Smp. 155°), während mit Pikrinsäure eine Verbindung der angenäherten Zusammensetzung $C_{34}H_{23}O_7N_3$ gebildet wurde. Beide Derivate lassen sich durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd wieder spalten, wobei der Ausgangskohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ mit Petroläther unverändert eluiert wird. Das Azulen lässt sich ferner einer Lösung in Petroläther mit konzentrierter Phosphorsäure entziehen und scheidet sich aus der Phosphorsäure beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Auf Grund dieser Eigenschaften, des unten näher besprochenen Absorptionsspektrums und der Herstellungsart kann es kaum zweifelhaft sein, dass dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ vom Smp. 176° die Konstitution eines Azulens, und zwar die des 1, 2-Benz-azulens (I) zukommt.

In der bereits erwähnten Arbeit von *Treibs*¹⁾ wird ebenfalls die Anlagerung von Diazo-essigester an Fluoren beschrieben. Nach *Treibs* entsteht dabei direkt „durch spontane Dehydrierung unter dem Einfluss des aromatischen Sechsrings“ ein Azulen-carbonsäureester vom Smp. 172° , der nach Verseifung und thermischer Decarboxylierung ein „Fluoren-azulen“ liefert. Der letzteren Verbindung schreibt der erwähnte Autor die Formel (I) des 1,2-Benz-azulens zu. In Abweichung von dem von uns für 1,2-Benz-azulen gefundenen Schmelzpunkt von 176° wird jedoch von *Treibs* für „Fluoren-azulen“ ein Schmelzpunkt von 220° angegeben. Diesen Widerspruch, sowie einige weitere Unklarheiten in der Publikation von *Treibs* können wir uns vorläufig nicht erklären.

Tabelle A.

1,2-Benz-azulen $C_{14}H_{10}$	Azulen $C_{10}H_8$ ²⁾
λ	λ
790 ff	—
742 ff	—
712 s	—
696—682 ff	697 f
666 s	662 s
632—613 ff	633 f
593 s	603 s
569—556 ff	579 f
540 s	554 s
517 s	533 s
497 ss	513 s
476 ss	495 s
	479 s

Das 1,2-Benz-azulen ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe löslich, die sich von der Farbe der übrigen blauen Azulene nicht wesentlich unterscheidet. Bei der visuellen

¹⁾ *W. Treibs*, Naturw. **33**, 371 (1946).

²⁾ Vgl. *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. **30**, 910 (1947).

Bestimmung des Spektrums im sichtbaren Spektralbereich im *Löwe-Schumm* Gitterspektroskop zeigten sich die in der Tabelle A zusammengestellten Absorptionsbanden.

Absorptionsbanden von 1,2-Benz-azulen und Azulen in Petroläther. Die Werte sind visuell mit dem *Löwe-Schumm*-Gitterspektroskop bestimmt: λ in $m\mu$.

Das auffallendste Merkmal des Absorptionsbildes von 1,2-Benz-azulen sind drei sehr breite und starke Banden zwischen 696 und 682, 632 und 613, sowie zwischen 569 und 556 $m\mu$, die in ihrer Lage etwa den Hauptabsorptionsbanden des Azulens entsprechen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass den zwei mesomeren Strukturen des Azulens $C_{10}H_8$ drei mesomere Strukturen (I, Ia, Ib) des 1,2-Benz-azulens entsprechen¹⁾. Die auffallende Erhöhung und Verbreiterung der Absorptionsbanden gegenüber dem Azulen ist deshalb zu erwarten und auch das Auftreten von starken, sehr langwelligen Absorptionsbanden (742, 790 $m\mu$; vgl. Tabelle A), deren genauere visuelle Messung im *Löwe-Schumm*-Spektroskop bereits Schwierigkeiten bereitet, stimmt mit der angenommenen Konstitution (I) überein²⁾.

L'un de nous, *J. Ch.*, remercie le *Service des Relations Culturelles du Ministère Français des Affaires Etrangères* pour le soutien qu'il a bien voulu lui accorder.

Experimenteller Teil³⁾.

Umsetzung von Fluoren mit Diazoessigester.

Zu 20 g in einem Rundkolben geschmolzenem Fluoren (II) wurden bei 135–140° Badtemperatur 3 g Diazo-essigester sehr langsam zugetropft. Anschliessend wurde die Badtemperatur allmählich auf 165° gesteigert und während 2 Stunden so belassen. Diese Operation wurde einmal wiederholt und dann das Reaktionsgemisch erkalten gelassen. Die kristalline, braune Masse wurde in heissem Alkohol gelöst und nach Erkalten filtriert. Der Niederschlag (11,1 g), zurückgewonnenes, nicht ganz reines Fluoren wurde im Vakuum getrocknet und als Ausgangsmaterial erneut eingesetzt. Das Verfahren wurde noch siebenmal wiederholt (je zweimal mit 2 g Diazo-essigester), wonach schliesslich aus Alkohol noch 1,3 g Fluoren kristallisierten.

Die gesammelten alkoholischen Mutterlaugen, welche neben noch nicht abgetrenntem Fluoren die Reaktionsprodukte enthielten, wurden vereinigt und im Vakuum bei 50° bis auf 250 cm³ eingengt. Durch Zugabe von 10 g Natriumhydroxyd in 15 cm³ Wasser und Kochen am Rückfluss während 2 Stunden wurde nun die alkoholische Lösung verseift. Bei der Aufarbeitung liessen sich aus den neutralen Anteilen noch 6,5 g Fluoren zurückgewinnen, während die Menge der Säuren 10,5 g betrug.

1,2-Benz-azulen (I).

Die obigen rohen Säuren (10,5 g) wurden in Portionen von 1–3 g durch Destillation mit freier Flamme in Anwesenheit von 10% Palladium-Kohle (10-proz.) unter Normal-

¹⁾ In zwei derselben (I, Ib) ist der Benzol-Kern erhalten, während die dritte (Ia) ein ortho-chinoides System aufweist.

²⁾ Über die Absorption des 1,2-Benz-azulens im ultravioletten Spektralgebiet werden wir in anderem Zusammenhange berichten.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

druck dehydriert. Dem blaugrünen Destillat wurden nach Aufnehmen in Äther die sauren Anteile mit verdünnter Natriumhydroxyd-Lösung entzogen. Anschliessend wurden die neutralen Anteile zwischen 84-proz. Phosphorsäure und hochsiedendem Petroläther verteilt, wobei der grösste Teil des farbigen Materials in die Phosphorsäureschicht wanderte. Verdünnen der Phosphorsäure mit Eiswasser, Ausschütteln mit Petroläther, Waschen mit verdünnter Soda-Lösung und Wasser, Trocknen und Eindampfen ergaben das rohe 1,2-Benz-azulen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographieren über neutralisiertes Aluminiumoxyd (Aktivität II). Mit Petroläther wurde eine blaue Zone eluiert, welche nach Verdampfen des Lösungsmittels sofort erstarrte. Die Substanz, das 1,2-Benz-azulen (I), liess sich aus Alkohol umkrystallisieren und erreichte dabei den konstanten Schmelzpunkt von 176°. Benzol eluierte eine grünliche Zone; dieses Material blieb jedoch nach dem Eindampfen ölig und wurde vorläufig nicht weiter untersucht. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum sublimiertes 1,2-Benz-azulen-Präparat; Smp. 176°¹⁾.

3,653 mg Subst. gaben 12,612 mg CO₂ und 1,852 mg H₂O

C₁₄H₁₀ Ber. C 94,34 H 5,66%
Gef. ,, 94,21 ,, 5,68%

Das Trinitro-benzolat wurde durch kurzes Aufkochen von 27,6 mg 1,2-Benz-azulen mit 32,8 mg Trinitro-benzol in wenig Feinsprit erhalten und dreimal aus Feinsprit umkrystallisiert; Smp. 155°. Zur Analyse wurde dieses Derivat im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

3,833 mg Subst. gaben 8,631 mg CO₂ und 1,169 mg H₂O

3,194 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N₂ (20°, 727 mm)

C₂₀H₁₃O₆N₃ Ber. C 61,38 H 3,35 N 10,74%
Gef. ,, 61,45 ,, 3,41 ,, 10,86%

Mit Pikrinsäure konnten keine Derivate konstanter Zusammensetzung erhalten werden. Ein sehr zersetzliches Präparat, das bei etwa 110° schmolz, gab Analysenwerte, die annähernd auf eine Verbindung von zwei Mol 1,2-Benz-azulen mit einem Mol Pikrinsäure stimmten.

3,763 mg Subst. gaben 9,416 mg CO₂ und 1,305 mg H₂O

2,090 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N₂ (20°, 732 mm)

C₃₄H₂₃O₇N₃ Ber. C 69,74 H 3,96 N 7,19%
Gef. ,, 68,29 ,, 3,88 ,, 7,89%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

1, 2-Benz-azulen (I) wurde nach der Diazo-essigester-Methode aus Fluoren (II) synthetisiert. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet dieses mit Phenanthren bzw. Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs sind angegeben und der Einfluss der Anellierung des Azulens mit Benzol auf die Absorption wird kurz diskutiert.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Die Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet des Spektrums sind in der Tabelle A angegeben.